

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年10 月2 日 (02.10.2003)

PCT

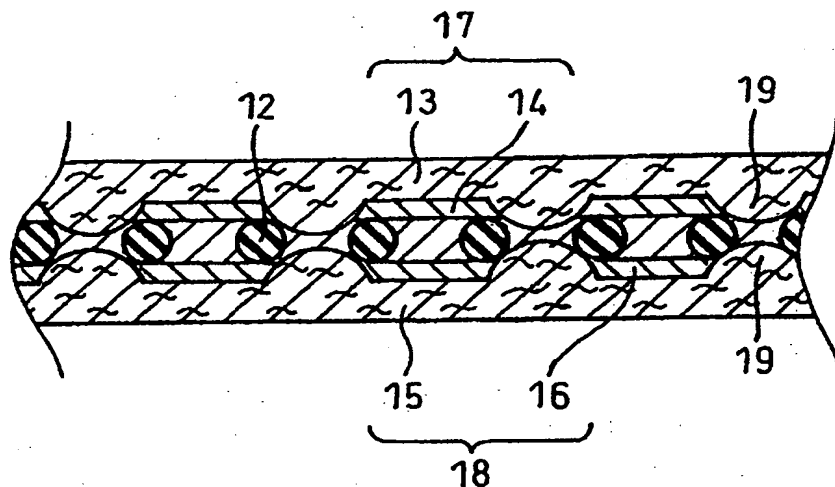
(10) 国際公開番号
WO 03/081707 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/10 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03479
- (22) 国際出願日: 2003 年3 月20 日 (20.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古佐小 慎也 (KOSAKO, Shinya) [JP/JP]; 〒657-0015 兵庫県 神戸市 灘区 篠原 伯母野山町 2-3-1 C 5 0 2 Hyogo (JP). 内田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪府 枚方市 黄金野 2-1 6-2 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-084375 2002 年3 月25 日 (25.03.2002) JP
特願2002-228319 2002 年8 月6 日 (06.08.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE MEMBRANE/ELECTRODE UNION FOR FUEL CELL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 燃料電池用電解質膜-電極接合体およびその製造方法



(57) Abstract: An electrolyte membrane/electrode union for fuel cell, comprising a polymeric electrolyte membrane and a pair of electrodes having the electrolyte membrane interposed therebetween, each of the electrodes comprising a catalyst layer in contact with the polymeric electrolyte membrane and a gas diffusion layer in contact with the catalyst layer, wherein in a zone of polymeric electrolyte membrane interposed between the electrodes there are electron insulating particles as a spacer for separating the gas diffusion layers of the two electrodes from each other. The two electrodes are securely separated from each other by means of the polymeric electrolyte membrane, so that a polymer type fuel cell of low internal resistance and large effective reaction area can be obtained.

(57) 要約: 高分子電解質膜および前記電解質膜を挟む一対の電極を具備し、前記電極が前記高分子電解質膜に接する触媒層および前記触媒層に接するガス拡散層からなる燃料電池用電解質膜-電極接合体において、前記高分子電解質膜の前記電極で挟まれた領域に、両電極のガス拡散層を隔離するためのスペーサとして働く電子絶縁性の粒子を含む。両電極は高分子電解質膜により確実に隔離され、内部抵抗が低く、

[続葉有]

WO 03/081707 A1



(74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041
大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

有効反応面積の大きな高分子型燃料電池を与える。

明 細 書

燃料電池用電解質膜－電極接合体およびその製造方法

技術分野

本発明は、高分子電解質型燃料電池、特にその電解質膜－電極接合体、およびその製造方法に関するものである。

背景技術

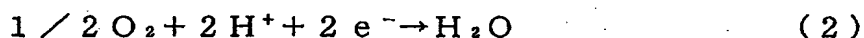
高分子電解質型燃料電池は、水素などの燃料ガスと酸素を含有する空気などの酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることで、化学エネルギーを電気エネルギーと熱に変換させるものである。この燃料電池の発電要素を構成する電解質膜－電極接合体（以下、MEAで表す）の一例を図12Aに示す。プロトンを選択的に輸送する高分子電解質膜91の両面に、アノード側触媒層94およびカソード側触媒層96が密着して配置されている。これらの触媒層94および96は、白金族金属触媒を担持した炭素粉末およびプロトン伝導性の高分子電解質からなる。

これらの触媒層94および96の外側に、ガス透過性と電子導電性を有するアノード側ガス拡散層93およびカソード側ガス拡散層95がそれぞれ密着させて配置されている。ガス拡散層93および95には、通常カーボンペーパーやカーボンクロスなどを撥水処理した通気性を有する導電性材料が使用される。

このMEAは、アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するセパレータ板およびカソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するセパレータ板に挟まれて単電池が構成される。燃料ガスおよび酸化剤ガスが外部にリークしたり、互いに混合したりしないように、ガス拡散層の周

囲には、高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。

アノードのガス拡散層をとおしてアノード側触媒層に到達した水素ガスは、触媒上で次式（１）の反応によってプロトンと電子を生成する。プロトンは、高分子電解質膜中をカソード側へ移動する。カソード側触媒層では、酸素とアノードから移動してきたプロトンとが式（２）のように反応して水が生成する。



高分子電解質膜および高分子電解質としては、 $-\text{CF}_2-$ を主鎖とし、これにスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）を末端に持つ側鎖を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸、例えば、Nafion（デュポン社製）、Flemion（旭硝子（株）製）、およびAciplex（旭化成（株）製）などの名で販売されている膜および高分子電解質溶液が一般的に使用されている。これらの高分子電解質では、スルホン酸が凝集してできた三次元ネットワーク状に広がる導通路が、プロトン伝導性のチャネルとして機能する。

燃料電池の性能は、同一の電流密度で作動させたときのアノード側ガス拡散層 93 およびカソード側ガス拡散層 95 の間の電位差（セル電圧）で評価される。MEAは各構成要素が層状に直列に接続されているため、最も内部抵抗が高い層である高分子電解質膜 91 がセル電圧、すなわち電池の性能を大きく左右する。従って、MEAの内部抵抗値を減少させるためには、すなわちプロトン伝導性を高めるためには、より薄い膜厚の高分子電解質膜が必要になる。

従来のMEAの代表的な製造方法には二通りの方法がある。

第1の製造方法は、まず触媒層を高分子電解質膜の表面に形成し、これにガス拡散層を結合させる方法である。この触媒層は、あらかじめ金属触媒が担持された炭素粉末と高分子電解質を含む触媒ペーストをポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ4フッ化エチレンなどのフィルムからなる支持体上に塗布し、乾燥して形成される。

次に、支持体上に形成された触媒層を高分子電解質膜の両面にホットプレスあるいは熱ロールによって転写する。次いで、支持体を触媒層から剥離して、触媒層付き高分子電解質膜を形成する。上記の転写法以外に、高分子電解質膜上に印刷やスプレーなどで触媒ペーストを塗布し、乾燥して触媒層を形成する方法もある。これらの触媒層には、カーボンペーパー、カーボクロスなどからなるガス拡散層がホットプレスあるいは熱ロールによって熱圧着される。

第2の製造方法では、あらかじめ触媒層を形成したガス拡散層を、その触媒層を内側にして、高分子電解質膜の両面にそれぞれ重ね合わせ、ホットプレスあるいは熱ロールによって熱圧着する。前記の触媒層は、触媒ペーストを印刷法やスプレー法などでガス拡散層の上に塗布し、乾燥する方法などにより形成される。

ガス拡散層は、繊維状のカーボンから作製されるので、表面を完全に平滑にすることは困難であり、通常は多数の小さな突起部が存在している。そのため、ホットプレスあるいは熱ロールによって熱圧着する際、または単電池を組み立てる際に、図12Bのように、ガス拡散層93および95上の突起部99が触媒層94および96、および高分子電解質膜91を圧縮して突き破り、アノードとカソードが互いに接触するという現象が発生しやすい。この問題の解決は、内部短絡を引き起こすことのない高分子電解質型燃料電池を提供するために極めて重要な課題であ

る。

本発明は、上記の従来の問題を解決し、アノードとカソードが確実に隔離され、内部抵抗が低く、かつ有効反応表面積が大きいMEAを提供することを目的とする。

本発明は、このようなMEAを容易に製造できる方法をも提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、高分子電解質膜および前記電解質膜を挟む一对の電極を具備し、前記電極が前記高分子電解質膜に接する触媒層および前記触媒層に接するガス拡散層からなり、前記高分子電解質膜の前記電極で挟まれた領域に、両電極のガス拡散層を隔離するための電子絶縁性の粒子を含む燃料電池用電解質膜－電極接合体を提供する。

前記電子絶縁性の粒子は、好ましい実施の形態においては電気絶縁性の材料から構成される。

他の実施の態様においては、前記電子絶縁性の粒子は、前記高分子電解質膜よりも高い弾性率を有する高分子電解質から構成される。

少なくとも一方の電極のガス拡散層は、高分子電解質膜に対向する側の表面に存在する突起部を被覆する電子絶縁性の層を有することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1Aは本発明による電解質膜－電極接合体の熱圧着後の概略縦断面図である。

図1Bは本発明による電解質膜－電極接合体の熱圧着後の要部を拡大した断面図である。

図 2 A は本発明による電解質膜－電極接合体の熱圧着前の要部を拡大した断面図である。

図 2 B は本発明による電解質膜－電極接合体の熱圧着後の要部を拡大した断面図である。

図 3 A は本発明による他の電解質膜－電極接合体の熱圧着前の要部を拡大した断面図である。

図 3 B は本発明による他の電解質膜－電極接合体の熱圧着後の要部を拡大した断面図である。

図 4 は本発明の第 1 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 5 は本発明の第 2 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 6 は本発明の第 3 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 7 は本発明の第 4 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 8 は本発明の実施例における燃料電池の単電池の縦断面図である。

図 9 は表面の突起部に電子絶縁性層を形成したガス拡散層の要部の断面図である。

図 10 は本発明の他の実施例における電解質膜－電極接合体の縦断面図である。

図 11 は表面の突起部に電子絶縁性層を形成したガス拡散層の拡大断面図である。

図 12 A は従来の電解質膜－電極接合体の熱圧着後の概略縦断面図である。

図 12 B は従来の電解質膜－電極接合体の熱圧着後の要部を拡大した

断面図である。

図 1 3 は本発明の実施例および比較例の単電池の作動特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体は、高分子電解質膜の両電極に挟まれる領域に、高分子電解質よりも硬い、または弾性率が高い、電子絶縁性の粒子を含んでいる。

本発明において、電子絶縁性とは、実質的に電子伝導性を有しないことを意味する。本発明において、電子絶縁性の材料として好ましいのは、電気絶縁性の材料である。他の材料は、プロトン伝導性を有する高分子電解質である。

前記粒子は、製造工程中の特に電極の熱圧着工程で印加される応力によって、高分子電解質膜が圧縮された際、アノードおよびカソードのガス拡散層を相互に隔離するスペーサとして作用する。これにより、ガス拡散層表面の突起部が高分子電解質膜を貫通して相手極に接触するのを防止する。その結果、内部短絡がなく、内部抵抗が低いMEAを提供することができる。

即ち、アノードとカソードの間に介在する上記の電子絶縁性の粒子が、両電極を一定の間隔より近接させないためのスペーサの役割を果たす。その結果、高分子電解質膜が熱圧着工程で圧縮されて軟化した際、アノード側あるいはカソード側のガス拡散層上の突起部が対極のガス拡散層と接触することによる短絡を防止する。

上記のスペーサとして働く粒子を高分子電解質膜中に存在させることで、熱圧着時の加圧力を高めることが可能となり、軟化した高分子電解質を触媒層およびガス拡散層の中に侵入させることができる。これによ

って、反応ガス、高分子電解質、および、触媒を担持したカーボンが共存する3相界面の面積が増大する。その結果、MEAの有効反応表面積が増大し、これを用いた高分子電解質型燃料電池の作動電圧を高めることができる。

本発明の好ましい実施の形態において、少なくとも一方の電極のガス拡散層は、高分子電解質膜に対向する側の表面に存在する突起部が電子絶縁性の層で被覆されている。

前記電子絶縁性の層は、好ましくは電気絶縁性の無機材料と重合性樹脂からなる。

ガス拡散層の突起部が電子絶縁性の層で被覆されていると、突起部が他方の電極のガス拡散層に接することがあっても、内部短絡を引き起こすおそれがない。

本発明のMEAは、以下の方法によって製造することができる。

第1の方法は、高分子電解質膜上に電子絶縁性の粒子を散布する工程、および、前記高分子電解質膜の前記粒子を有する面に一方の電極を結合させ、他方の面に他方の電極を結合させる工程を有する。

第2の方法は、第1の高分子電解質膜上に高分子電解質溶液を塗布する工程、前記高分子電解質溶液の塗布面に、電子絶縁性の粒子を散布する工程、前記高分子電解質溶液を乾燥して、第1の高分子電解質膜上に前記粒子を含む第2の高分子電解質膜を有する複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面に一方の電極を結合させ、他方の面に他方の電極を結合させる工程を有する。

第3の方法は、第1の高分子電解質膜上に電子絶縁性の粒子を散布する工程、前記第1の高分子電解質膜の前記粒子を有する面に、第2の高分子電解質膜を結合させて複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面に一方の電極を結合させ、他方の面

に他方の電極を結合させる工程を有する。

第4の方法は、第1の高分子電解質膜上に、熱重合性または光重合性の多官能モノマーおよび高分子電解質を含む溶液を島状に塗布する工程、前記塗布した溶液へ光照射および／または加熱により、第1の高分子電解質膜上に、弾性率が高い高分子電解質の粒子を形成する工程、第1の高分子電解質膜の前記粒子を形成した側の面に、高分子電解質溶液を塗布する工程、前記塗布した高分子電解質溶液を乾燥して、前記粒子を含む第2の高分子電解質膜を有する複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面に一方の電極を結合させ、他方の面に他方の電極を結合させる工程を有する。

上記の各方法において、高分子電解質膜に電極を結合する工程は、次のいずれかを採用するのがよい。1つは、高分子電解質膜に触媒層を結合する工程および前記触媒層にガス拡散層を結合する工程からなる。他の1つは、触媒層を有するガス拡散層を高分子電解質膜に結合する工程からなる。これらの方法においては、ガス拡散層を触媒層と結合する前に、ガス拡散層の触媒層と対向する面の突起に、あらかじめ電子絶縁性の層を形成する工程を加えることができる。

前記のガス拡散層の突起に電子絶縁性の層を形成する好ましい方法は、あらかじめ支持体上に形成された電子絶縁性の層をガス拡散層の突起部に転写する方法である。他の好ましい方法は、電子絶縁性材料を含む塗布材をガス拡散層の突起部に塗布し、乾燥または硬化させて電子絶縁性の層を形成する方法である。

以下、本発明の実施の形態を説明する。

実施の形態1

図1Aおよび図1Bは、本実施の形態のMEAを示す。高分子電解質

膜 1 1 中に電気絶縁性の粒子 1 2 が分散され、この粒子 1 2 がアノード 1 7 とカソード 1 8 の間のスペーサとして両極間に介在している。アノード側およびカソード側の触媒層 1 4 および 1 6 に接するガス拡散層 1 3 および 1 5 上に突起部 1 9 が存在している場合、粒子 1 2 のスペーサとしての役割によって、図 1 B の拡大図に示すように、高分子電解質膜 1 1 の破損が抑止され、アノード 1 7 とカソード 1 8 が近接するも所定の間隔で隔離される。

図 2 A および図 2 B は、図 1 A および図 1 B の MEA における高分子電解質膜と電極との近接部付近を模式的に拡大した断面図である。図 2 A の熱圧着前の状態では、高分子電解質膜 2 1 と、アノード側およびカソード側のガス拡散層を構成するカーボン繊維 2 3 および 2 5 の間には、アノード側触媒層およびカソード側触媒層の金属触媒担持炭素粒子 2 4 および 2 6 が存在する。図 2 B の熱圧着後の状態では、高分子電解質膜が軟化温度付近まで加熱され、加圧されたことにより、カーボン繊維 2 3 および 2 5 と炭素粒子 2 4 および 2 6 がともに、粒子 2 2 に近接あるいは接触するまで、高分子電解質膜 2 1 が圧縮されて薄膜化している。

ガス拡散層は、カーボンペーパーやカーボンクロスなどのカーボン繊維 2 3 および 2 5 を絡み合わせた材料からなるので、そのネットワークの間隙に、加熱されて軟化した高分子電解質膜 2 1 が侵入する。さらに、触媒層は脆いため、熱圧着時に層構造が一部崩れて分散した炭素粒子 2 4 および 2 6 と、カーボン繊維 2 3 および 2 5 と、これに侵入した高分子電解質膜 2 1 とが混ざり合った層が形成される。これにより、金属触媒を有効に作用させるために必要な、前記の 3 相界面の面積が拡大される。また、粒子 2 2 がアノードとカソード間の間隔を一定に保つスペーサの役割を果たしているため、両極間を隔離する高分子電解質膜 2 1

の実質的な膜厚が熱圧着により薄くなった場合でも、カーボン繊維 2 3 および 2 5 の先端部や突出部などが形成する突起部が高分子電解質膜 2 1 を貫通することがない。図 2 A では、粒子 2 2 の直径が高分子電解質膜 2 1 の膜厚より小さい例を示した。圧着時にカーボン繊維 2 3、2 5 に粒子 2 2 が多少めり込む場合もあるので、粒子 2 2 の直径が高分子電解質膜 2 1 の膜厚より大きくてもよい。

粒子の粒径あるいは厚みは、圧着後の高分子電解質膜の膜厚と対応する関係にある。そのため、粒子の粒径あるいは厚みの好ましい値は、高分子電解質膜に要求されるプロトン伝導性と反応ガスのクロスリークのトレード・オフから決まる。プロトン伝導性の観点からは、圧着後の高分子電解質膜の厚みは $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、燃料ガスと酸化剤ガスとのクロスリークは、膜厚が数 μm 以下になると急激に大きくなる。この観点からは、圧着後の高分子電解質膜の厚みは $5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。従って、粒子の粒径あるいは厚みは $5\sim 20\ \mu\text{m}$ が好ましい。

粒子が両極間のスペーサの役割を果たすためには、熱圧着時の塑性変形が少ない材料、すなわち、熱圧着時の温度における弾性率や硬度が高分子電解質より高いなどの特性を有する材料を選択するのが好ましい。粒子を構成する電気絶縁性の材料としては、ガラス、セラミック、無機物あるいは有機物の結晶、雲母などの鉱物、樹脂、ゴム、エポナイト、植物繊維などを使用することができる。また、金属やカーボンなどの電気伝導性の粒子に電気絶縁性材料をコーティングしたものを使用することができる。

架橋などで弾性率を高くしたプロトン伝導性樹脂、プロトン伝導性を持つ架橋型の陽イオン交換樹脂、無機多孔性物質に高分子電解質を染み込ませたものなど、プロトン伝導チャネルを有するが、電子絶縁性を有するものなら、前記の粒子 1 2、2 2 として用いることもできる。

実施の形態 2

図 3 A および図 3 B は、本実施の形態の M E A における高分子電解質膜と電極との近接部付近を模式的に示す断面図である。図 3 A の熱圧着前の状態では、高分子電解質膜 3 1 と、アノード側およびカソード側のガス拡散層を構成するカーボン繊維 3 3 および 3 5 との間には、アノード側触媒層およびカソード側触媒層を構成する金属触媒担持炭素粒子 3 4 および 3 6 が存在している。図 3 B の熱圧着後の状態では、高分子電解質膜 3 1 が、弾性率が高い高分子電解質粒子 3 2 の厚みにほぼ等しいまでに薄膜化されている。そして、カーボン繊維 3 3 および 3 5 がともに、粒子 3 2 に殆ど接触するまで近接している。

図 2 B の場合と同様に、図 3 B では、熱圧着によりカーボン繊維 3 3 および 3 5 と、炭素粒子 3 4 および 3 6 と、軟化した高分子電解質膜 3 1 とが、3 相界面を形成し、M E A の有効反応表面積を増大させている。高分子電解質膜中に、周辺より弾性率の高い高分子電解質からなる粒子を有する上記の M E A では、スペーサ部分もプロトン伝導性を有するため、これを用いた高分子電解質型燃料電池の作動電圧を高めることが可能となる。

前記の高弾性率の高分子電解質部分は、例えば、重合性多官能モノマーと高分子電解質を、有機溶媒、水あるいはそれらの混合溶媒に、それぞれ 0.1 ~ 10 重量% および 5 ~ 20 重量% の濃度で溶かした溶液を、低弾性率の高分子電解質膜上に塗布し、これに熱または紫外線を照射し、架橋重合させて形成させることができる。熱重合性あるいは光重合性の多官能モノマー、すなわち架橋可能なモノマーとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメ

タクリレート、プロピレンエチレングリコールジメタクリレート、
1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレンエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、およびジトリメチロールプロパントテトラアクリレートなどを用いることができる。

実施の形態 3

本発明による電解質膜-電極接合体の第1の製造方法を説明する。この製造方法は、極めて簡単な工程によってスペーサとなる電子絶縁性粒子をアノードとカソードの間に介在させたMEAを作製できる利点を有する。

MEAの製造プロセスを図4に示す。ただし、図ではガス拡散層上の突起部は省略している。

まず、図4(a)のように、高分子電解質膜41上に電子絶縁性の粒子42を均一に散布する。次いで、高分子電解質膜41の両面に、転写法によりアノード側触媒層44およびカソード側触媒層46を形成する。得られた触媒層付き高分子電解質膜の両面に、アノード側ガス拡散層

4 3 およびカソード側ガス拡散層 4 5 を圧着させる。こうして、図 4 (b) のように、電子絶縁性の粒子 4 2 がアノードとカソードの間にスペーサとして介在する M E A が作製される。この圧着工程では、熱ロールやホットプレスなどにより熱圧着を行うことが好ましい。

粒子 4 2 の散布に際しては、高分子電解質膜のガス拡散層に接する領域以外の領域へ、粒子が分散するのを防ぐことが好ましい。そのためには、高分子電解質膜上に、ガス拡散層と同じ大きさの窓を有する金属マスクを載せて、粒子を散布する方法が好ましい。ガス拡散層に接しない領域、すなわち、高分子電解質膜の周縁部に、粒子が多く存在すると、ガスケットと高分子電解質膜の密着性が弱まり、気密性が低下する危険がある。

実施の形態 4

本発明による M E A の第 2 の製造方法を説明する。

M E A の製造プロセスを図 5 に示す。ただし、ガス拡散層上の突起部は省略している。まず、図 5 (a) のように、支持体 5 9 上にキャスト法により第 1 の高分子電解質膜 5 7 a を形成する。次いで、この高分子電解質膜 5 7 a 上に高分子電解質溶液 5 8 を図 5 (b) のように塗布する。次いで、図 5 (c) のように、塗布した高分子電解質溶液 5 8 が乾かないうちに、塗布面に電子絶縁性の粒子 5 2 を均一に散布し、沈降させる。次いで、塗布した高分子電解質溶液 5 8 を乾燥して、溶媒を除去する。その結果、図 5 (d) のように、第 1 の高分子電解質膜 5 7 a 上に第 2 の高分子電解質膜 5 7 b が形成される。これにより、中間層に粒子 5 2 が分散して存在する複合高分子電解質膜 5 1 が形成される。

この複合高分子電解質膜 5 1 の両面に、図 4 の場合と同様の方法で、アノード側触媒層 5 4 およびカソード側触媒層 5 6 を形成する。次に、

その両面にアノード側ガス拡散層 5 3 およびカソード側ガス拡散層 5 5 を圧着させる。こうして、図 5 (e) のように、電子絶縁性の粒子 5 2 がアノードとカソードの間にスペーサとして介在する M E A が作製される。上記の圧着工程では、熱ロールやホットプレスなどにより熱圧着を行うことが好ましい。

実施の形態 5

本発明による M E A の第 3 の製造方法を説明する。

M E A の製造プロセスを図 6 に示す。ただし、ガス拡散層上の突起部は省略している。まず、図 6 (a) のように、支持体 6 9 a 上にキャスト法により第 1 の高分子電解質膜 6 7 a を形成する。次いで、図 6 (b) のように、第 1 の高分子電解質膜 6 7 a 上に、電子絶縁性の粒子 6 2 を散布する。次いで、図 6 (c) のように、第 1 の高分子電解質膜 6 7 a の粒子 6 2 を散布した側の面に、別の支持体 6 9 b 上にキャスト法により形成された第 2 の高分子電解質膜 6 7 b を重ね合わせ、熱ローラー 6 8 で両者を圧着する。これにより、図 6 (d) のように、第 1 および第 2 の高分子電解質膜 6 7 a および 6 7 b が結合し、中間層に粒子 6 2 が分散している複合高分子電解質膜 6 1 が形成される。この複合高分子電解質膜 6 1 の両面に、図 4 の場合と同様の方法で、アノード側触媒層 6 4 およびカソード側触媒層 6 6 を形成する。次に、アノード側ガス拡散層 6 3 およびカソード側ガス拡散層 6 5 を圧着させる。こうして、図 6 (e) のように、電子絶縁性の粒子 6 2 がアノードとカソードの間にスペーサとして介在する M E A が作製される。

実施の形態 6

本発明による M E A の第 4 の製造方法を説明する。

MEAの製造プロセスを図7に示す。ただし、ガス拡散層上の突起部は省略している。まず、図7(a)のように、支持体79上にキャスト法により第1の高分子電解質膜77aを形成する。次いで、図7(b)のように、第1の高分子電解質膜77a上に、多官能モノマーを含む高分子電解質溶液78を島状に点在させるパターンで塗布する。次いで、図7(c)のように、溶液78を塗布した面に、紫外線を照射して硬化させる。これにより、弾性率が高い高分子電解質からなる粒子ないし小片72が島状に形成される。

次いで、図7(d)のように、粒子72が形成された面に、高分子電解質溶液70を塗布し、これを乾燥して、第2の高分子電解質膜77bを形成する。これにより、図7(e)のように、中間層に弾性率が高い高分子電解質からなる粒子72が点在する複合高分子電解質膜71が形成される。この複合高分子電解質膜71の両面に、図4の場合と同様の方法で、アノード側触媒層74およびカソード側触媒層76を形成し、その両面にアノード側ガス拡散層73およびカソード側ガス拡散層75を圧着させる。こうして、図7(f)のように、硬化された高分子電解質からなる粒子ないし小片がアノードとカソードの間にスペーサとして介在するMEAが作製される。

上記の各製造プロセスでは、あらかじめ高分子電解質膜上に転写法で触媒層を形成し、この触媒層上にガス拡散層を圧着する方法を採った。本発明の製造方法においては、これに代わって、ガス拡散層上に触媒層を形成し、そのようなアノードおよびカソードを高分子電解質膜の両側に圧着する方法を採ることもできる。また、印刷などにより高分子電解質膜に触媒ペーストを塗着して触媒層を形成し、その触媒層上にガス拡散層を圧着する方法を採ることもできる。

上記各製造プロセスでの圧着工程では、ホットプレス装置または熱口

ール装置などを用いることができる。熱圧着時の圧力は20～50 kg/cm²、温度は120～160℃とすることが好ましい。

実施例 1

図4に示した製造プロセスによりMEAを作製した。

高分子電解質（旭硝子（株）製のFlemion）の7重量%エタノール溶液30mlを直径20cmのシャーレに入れ、一昼夜室温で放置した後、130℃で30分乾燥させて厚さ30μmのキャスト法による高分子電解質膜41を作製した。この高分子電解質膜41に6cm×6cmの正方形の窓を有するメタルマスクを載せた。これを、アクリル樹脂製の直径約50cmの中空半球状容器で覆い、その容器の頂上部の穴から電気絶縁性の粒子42として直径20μmのエポキシ樹脂粒子（積水化学工業（株）製：マイクロパール）の少量を乾燥窒素ガスとともに噴霧した。これにより、高分子電解質膜41上に、粒子42を均等に散布した。

次いで、触媒ペーストを膜厚50μmのポリプロピレンフィルム（東レ（株）製）の支持体上にバーコーターにより塗布し、室温で乾燥後、6cm×6cmの正方形に切り抜き、支持体付き触媒層を作製した。この触媒層の白金含有量は約0.2mg/cm²であった。触媒ペーストは、白金触媒を担持した炭素粉末5.0gに蒸留水を15cc加え、これに高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）の9重量%エタノール溶液25.0gを加え、超音波振動を加えながらスターラーで1時間攪拌することにより調製した。

次いで、高分子電解質膜41の粒子42が噴霧された領域の面およびその裏面に、それぞれ支持体付き触媒層を重ね合わせた。その外側をポリ4フッ化エチレンシートと耐熱ラバーシートで挟んで、ホットプレス

装置により、加圧力 40 kg/cm^2 、温度 135°C の条件で圧着し、触媒層 44 および 46 を高分子電解質膜 41 の両面に転写した後、支持体を剥離した。

このようにして作製した触媒層付き高分子電解質膜の両側に、それぞれガス拡散層 43 および 45 を配置し、ポリ 4 フッ化エチレンシートで挟み、これをホットプレス装置により 135°C で圧着して、MEA を作製した。作製した MEA のアノード側触媒層 44 とカソード側触媒層 46 間の間隔は $18 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、その間隔も均一であった。ガス拡散層 43 および 45 は、カーボンペーパー（東レ（株）製）をフッ素樹脂の水分散液（ダイキン工業（株）製：ND-1）に浸した後、 300°C で焼成して作製した。

比較例 1

高分子電解質膜上にエポキシ樹脂粒子を噴霧しない以外は、実施例 1 と同様にして MEA を作製した。ただし、ホットプレス装置による圧着工程での加圧力は、高分子電解質膜の破損によるアノードとカソードの接触を防ぐために、実施例 1 の場合より 30% 低くした。作製した MEA のアノード側触媒層とカソード側触媒層間の間隔は $24 \sim 28 \mu\text{m}$ であった。

実施例 2

図 5 に示した製造プロセスにより MEA を作製した。高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）の 7 重量% エタノール溶液をミニダイコーターにより、膜厚 $50 \mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルム（東レ（株）製）からなる支持体 59 に塗布し、室温で放置した後、 130°C で 10 分乾燥させて厚さ $5 \mu\text{m}$ の高分子電解質膜 57a を形成した。次

いで、高分子電解質膜 57a 上に、高分子電解質溶液 58 として、高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）の 7 重量 % エタノール溶液をミニダイコーターで塗布し、塗布直後の塗布面に、実施例 1 と同様の電気絶縁性の粒子 52 を均等に噴霧した。次いで、これを室温で放置した後、130℃で 30 分間乾燥させて厚さ 30 μm の複合高分子電解質膜 51 を作製した。

次いで、実施例 1 と同様にして、触媒層 54 および 56 を複合高分子電解質膜 51 の両面に転写し、これら触媒層 54 および 56 の外側にガス拡散層 53 および 55 を配置し、圧着して MEA を作製した。アノード側触媒層 54 とカソード側触媒層 56 間の間隔は 18 ~ 20 μm であり、その間隔も均一であった。

実施例 3

図 7 に示した製造プロセスにより MEA を作製した。実施例 2 と同様の方法で支持体 79 上に形成した厚さ 5 μm の高分子電解質膜 77a 上に、複合高分子電解質溶液 78 を、1mm 四方のモザイクパターンを有する印刷版により、スクリーン印刷した。複合高分子電解質溶液 78 としては、高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）、架橋性モノマー（1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート）、および紫外線重合開始剤（チバガイギ（株）製：ダロキュア 1173）を、それぞれ 9 重量 %、2 重量 %、および 0.1 重量 % の濃度で含むエタノール溶液を用いた。

高分子電解質膜 77a 上に印刷された複合高分子電解質溶液 78 を室温で乾燥させた後、その印刷面に高圧水銀灯により、100 mW/cm^2 の紫外線を 60 秒間照射した後、130℃で 30 分間乾燥した。これにより、印刷された複合高分子電解質溶液 78 中のモノ

マーが架橋重合し、硬化した高弾性率の高分子電解質の粒子ないし小片 72 が形成された。次いで、粒子ないし小片 72 を有する側の高分子電解質膜 77a の面に、高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）の 7 重量％エタノール溶液をミニダイコーターで塗布し、室温で放置した後、130℃で30分間乾燥し、厚さ30 μ mの複合高分子電解質膜 71 を作製した。

次いで、実施例1と同様にして、触媒層 74 および 76 を複合高分子電解質膜 71 の両面にそれぞれ転写し、次いでガス拡散層を圧着して MEA を得た。アノード側触媒層 74 とカソード側触媒層 76 の間隔は 20～22 μ mであった。また、その間隔も均一であった。

実施例1～3、および比較例1の各MEAを用いて単電池を作製した。図8にこれらの代表例として、実施例1のMEAを用いた単電池の断面図を示す。まず、MEA中の高分子電解質膜 41 の周縁部の両側に、ガasket 100 および 101 をそれぞれ熱圧着して、ガasket付きMEAを構成した。ガス拡散層 43 および 45 の外側には、それぞれアノード側ガス流路 102 およびカソード側ガス流路 103 を有するセパレータ板 104 および 105 を取り付けた。さらに、セパレータ板 104 および 105 の外側には、それぞれ冷却水流路 106 および 107 を配設した。

このようにして作製した各単電池の温度を75℃に保ち、アノード側に露点が70℃になるように加温・加湿した水素ガスを、カソード側に30℃の露点になるように加温・加湿した空気をそれぞれ供給した。これらの単電池について、水素利用率70%、酸素利用率40%の条件で作動させ、放電電流密度とセル電圧の関係を調べた。図13にその結果を示す。

図13から、実施例1～3の電池は、比較的乾燥した条件で作動させたにもかかわらず、いずれも同等の良好な特性を示していることがわかる。一方、比較例1の電池は、実施例1～3と比較して低いセル電圧を示した。MEAの断面を観察したところ、比較例1の電池は、アノードとカソードの間隔は $24 \sim 28 \mu\text{m}$ と、実施例1～3よりも大きく、電解質膜の膜厚が厚いことが確認された。これにより、比較例1の電池は、内部抵抗が高くなり、セル電圧が低下したものと考えられる。また、比較例1の電池は、局部的には電極間の間隔が $10 \mu\text{m}$ と極めて薄い部分もあり、熱圧着時の加圧力のバランスの取り方によっては、高分子電解質膜が破けてアノードとカソードが接触する危険性があることがわかった。

実施の形態7

図9は、突起部に電子絶縁性層を被覆したガス拡散層の要部の断面を模式的に示す。

多孔質炭素材からなるガス拡散層201の表面の突起部202の頂面に、電子絶縁性層203が形成されている。

図10は、前記電子絶縁性層を形成したガス拡散層を用いたMEAの断面を模式的に示す。高分子電解質膜211の両側に、アノード側触媒層212およびカソード側触媒層213が密着している。それらの外面に、アノード側ガス拡散層214およびカソード側ガス拡散層215が結合されている。

図10では、アノード側ガス拡散層214の表面の突起部216の頂面のみに電子絶縁性層217が形成されている。この突起部216がアノード側触媒層212および高分子電解質膜211を突き破り、カソード側ガス拡散層215の表面の突起部218と物理的に接触したとき、

電子絶縁性層 217 により、突起部 216 とカソード側ガス拡散層 215 との直接的な電氣的接触が断たれ、内部短絡は発生しない。ここでは、両ガス拡散層を隔てるスペーサとしての電子絶縁性粒子は示していない。上のような電子絶縁性層を設けることにより、前に述べた電子絶縁性粒子による内部短絡防止をより確実にすることができる。

前記電子絶縁性層は、ガス拡散層の表面の突起部の形状にもよるが、点状、線状、面状、あるいはドーム状などの形態を採ることができる。また、粉末状の絶縁性粒子を前記突起部に付着させても良い。

前記電子絶縁性層は、MEAの製造過程における熱圧着などの工程で、前記突起部が高分子電解質膜や相手極に接触した際に破壊されてはならない。そのため、特に電子絶縁性層の膜厚が薄い場合には、硬度の高い材料を選択することが好ましい。

電子絶縁性層を形成する無機材料としては、ガラス、セラミック、雲母などの鉱物、および様々な無機物の結晶などを用いることができる。これらの中でも、電気化学的な腐食雰囲気においても安定な材料、例えば、窒化ケイ素などの無機化合物や、酸化ケイ素、アルミナ、酸化チタンなどの無機酸化物が特に好ましい。これら無機絶縁性材料を用いた層は、例えば、無機絶縁性材料の粒子を重合性の樹脂材料単体、あるいは、室温での蒸気圧の低い、アルコール類、グリコール類、グリセリン、ケトン類、炭化水素類などの分散媒を添加した混合塗布液を前記突起部に塗布し乾燥して形成することができる。

電子絶縁性層を形成する樹脂材料としては、初期には流動性があり、あるいは液体状であり、加熱、紫外線または放射線の照射などにより架橋して弾性率が上昇する性質を有する樹脂を用いることができる。このような樹脂としては、実施の形態 2 に挙げた熱あるいは紫外線重合性の多官能モノマーが用いられる。

これらの重合性樹脂は、そのまま単体で突起部に塗布してもよいが、電子絶縁性層の電気絶縁性を一層高めるためには、窒化ケイ素、酸化ケイ素、アルミナなどの上記の無機絶縁性材料の粒子と混合して使用することがより好ましい。塗布された重合性樹脂は、前記の熱圧着あるいは組立の工程中の加熱、紫外線または放射線の照射などにより硬化させることができる。上記のように、塗布後の工程で重合性樹脂を硬化させる方法は、製造面からも好ましい方法である。

図 1 1 は、ガス拡散層 2 2 1 の表面の突起部 2 2 2 に形成した電子絶縁性層 2 2 3 を模式的に示す。層 2 2 3 は、無機絶縁性材料 2 2 4 と重合性樹脂 2 2 5 からなる。

重合性樹脂以外の樹脂材料を無機絶縁性材料と混合して用いることも可能である。これら以外にも、ゴム、エポナイトなどの樹脂および植物繊維など様々な絶縁性材料、さらには架橋などにより弾性率を高くしたプロトン伝導性樹脂、プロトン伝導性を持つ架橋型の陽イオン交換樹脂などを、電子絶縁性層を形成する材料として使用することができる。

ガス拡散層の表面の突起部に電子絶縁性層を形成する第 1 の方法は、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどのフィルムからなる支持体上に電子絶縁性層を形成する工程、その電子絶縁性層を、ガス拡散層の一方の面に重ね合わせ、圧着またはロール加圧などにより、電子絶縁性層をガス拡散層表面の突起部に転写する工程からなる。これにより、ガス拡散層の高分子電解質膜に対向する側の表面に存在する突起部に、優先的に電子絶縁性層を形成することができる。

電子絶縁性層は、流動性を有する樹脂材料または液状の樹脂材料に、無機の電子絶縁性材料を混合したもの、あるいは無機材料の粒子を分散媒に分散させたものなど（これらを総称して塗布材で表す）を、支持体上にダイコートなどで塗布し、乾燥または硬化させて形成することがで

きる。転写方法としては、支持体上の塗布層を乾燥あるいは硬化させて電子絶縁性層を形成し、これをガス拡散層に転写する方法がある。または、未硬化のままの塗布層をガス拡散層に転写し、その後の工程で、塗布層を硬化させて電子絶縁性層を形成する方法を採ることもできる。

ガス拡散層の表面の突起部に電子絶縁性層を形成する第2の方法は、電子絶縁性材料を含む上記の塗布材を、ガス拡散層の触媒層が形成される側の面の突起部に塗布する工程、次いでこれを乾燥、加熱、紫外線照射または放射線照射により硬化させる工程からなる。上記塗布材を塗布する方法としては、例えば、厚手のメタルマスクを使用し、刃の位置を高く調整したドクターブレードによる印刷法が好ましい。これにより、ガス拡散層表面の突起部に優先して塗布材を塗布することができる。

上記いずれの方法によっても、ガス拡散層の突起部以外の部分への電子絶縁性層の付着を効果的に防止できる。

実施例 4

高分子電解質の7重量%エタノール溶液（旭硝子（株）製：

Flemion）30mlを直径20cmのシャーレに入れ、一昼夜室温で乾燥させた後、130℃で30分間乾燥させて厚さ30μmの高分子電解質のキャスト膜を得た。

つぎに、平均粒径30nmの炭素粒子（ケッチェンインターナショナル製：ケッチェンブラックEC）に平均粒径2nmの白金触媒を50重量%担持させた。この触媒担持炭素粉末5.0gに蒸留水を15cc加え、さらに高分子電解質の9重量%エタノール溶液（旭硝子（株）製：Flemion）25.0gを加え、超音波振動を与えながらスターラーで1時間攪拌し、触媒ペーストを作製した。この触媒ペーストをバーコーターにより、膜厚50μmのポリプロピレンフィルム（東レ（株）

製)の支持体上に塗布し、室温で乾燥後、6 cm×6 cmの正方形に切り抜き、触媒層付き支持体を作製した。触媒層の白金含有量は約0.2 mg/cm²であった。

つぎに、前記高分子電解質膜の両側に前記触媒層付きポリプロピレンフィルムを触媒層が内側になるように重ね合わせ、その外側をポリ4フッ化エチレン製シート、および耐熱ラバーシートで挟んで、135℃のホットプレス装置で圧接した。その後、ポリプロピレンフィルムを触媒層から剥離した。こうして、高分子電解質膜の両面に転写法により触媒層が形成された。

一方、膜厚約400 μmのカーボנקロス(日本カーボン(株)製:カーボロンGF-20-31E)を、フッ素樹脂の水分散液(ダイキン工業(株)製:ND-1)に浸した後、300℃で焼成して撥水処理を施した。このカーボנקロス上に絶縁性材料を含むペースト状の塗布材を印刷した。次いで、印刷された塗布材に高圧水銀灯で100 mWの紫外線を120秒間照射し、塗布材中の重合性モノマーを架橋、硬化させた。これにより、撥水処理を施したカーボנקロスの表面の突起部に、絶縁層を被覆したガス拡散層が得られた。

塗布材は、粒径約30ナノメートルのシリカ粒子(日本アエロジル(株)製AEROSIL #50)、重合性モノマーであるエチレングリコールジメタクリレート(共栄社化学(株)製)および光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製:ダロキュア)を重量比1:5:0.1で混合して調製した。塗布材の印刷は、0.3 mmの正方形の窓の開いたメタルマスクを使用し、ドクターブレードにより行った。ドクターブレードの刃の高さは、カーボנקロス表面の突起部のみにペーストが塗布されていることを顕微鏡で確認しながら調整した。

このようにして作製した触媒層付き高分子電解質膜の両面を、絶縁層

を形成した側を内側にしてガス拡散層で挟み、これをポリ4フッ化エチレン製シートで挟んで135℃のホットプレス装置で圧接し、MEAを作製した。

比較例 2

膜厚約400ミクロンのカーボクロス（日本カーボン（株）製：カーボンGF-20-31E）を、フッ素樹脂の水分散液（ダイキン工業（株）製：ND-1）に浸した後、300℃で焼成して撥水処理を施した。これをそのままガス拡散層として使用した以外は実施例4と全く同様にして、MEAを作製した。

実施例4および比較例2のMEAを用いて、それぞれ実施例1と同様の単電池を作製した。

各単電池を75℃に保持し、アノード側に70℃の露点となるように加温・加湿した水素ガスを、カソード側に70℃の露点となるように加温・加湿した空気をそれぞれ供給した。これら単電池を、水素利用率70%、空気利用率40%の条件で作動させ、無負荷状態のときの単電池のセル電圧を調べた。その結果、セル電圧は、実施例4の電池は0.99V、比較例2の電池は0.88Vであった。これにより、比較例2の単電池は、ガス拡散層間の短絡が発生しているが、実施例4の単電池ではこれが効果的に防止され、内部短絡が無い電池が構成されていることが確認された。

上記の各単電池の100セルをそれぞれ積層して電池スタックを作製した。これら各電池スタックの両端部にはそれぞれステンレス鋼製の集電板、絶縁板、および端板を配し、これらを締結ロッドで固定した。このときの締結圧はセパレータの面積あたり15kgf/cm²とした。そ

れぞれの電池スタックについて、上記の単電池の場合と同条件で 1000 時間連続運転を行い、その間の開放電圧の変化を調べた。その結果、単電池当たりの平均セル電圧の降下は、実施例 4 では 2 mV と非常に少なく、比較例 2 では 50 mV という大きな電圧降下を示した。これにより実施例の積層電池スタックにおいては、高い信頼性と耐久性をもって、内部短絡が防止されていることが確認された。

産業上の利用の可能性

本発明により、電極間の短絡を引き起こすことなく、内部抵抗が低く、有効反応表面積の大きな MEA を提供することができる。この MEA を用いて高信頼性の高分子型燃料電池を構成することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 高分子電解質膜および前記電解質膜を挟む一对の電極を具備し、前記電極が前記高分子電解質膜に接する触媒層および前記触媒層に接するガス拡散層からなり、前記高分子電解質膜の前記電極で挟まれた領域に、両電極のガス拡散層を隔離するためのスペーサとして働く電子絶縁性の粒子を含む燃料電池用電解質膜－電極接合体。
2. 前記粒子が、電気絶縁性の材料からなる請求の範囲第1項の燃料電池用電解質膜－電極接合体。
3. 前記粒子が、前記高分子電解質膜よりも高い弾性率を有する高分子電解質からなる請求の範囲第1項の燃料電池用電解質膜－電極接合体。
4. 前記電極の少なくとも一方の電極のガス拡散層が、前記高分子電解質膜に対向する側の表面に存在する突起部を被覆する電子絶縁性の層を有する請求の範囲第1項の燃料電池用電解質膜－電極接合体。
5. 前記絶縁層が、電気絶縁性の無機材料と重合性樹脂を含む請求の範囲第4項に記載の燃料電池用電解質膜－電極接合体。
6. 高分子電解質膜上に電子絶縁性の粒子を散布する工程、および、前記高分子電解質膜の前記粒子を有する面に一方の電極を結合させ、他方の面に他方の電極を結合させる工程を有する燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。
7. 第1の高分子電解質膜上に高分子電解質溶液を塗布する工程、前記高分子電解質溶液の塗布面に、電子絶縁性の粒子を散布する工程、前記高分子電解質溶液を乾燥して、第1の高分子電解質膜上に前記粒子を含む第2の高分子電解質膜を有する複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面に一方の電極を結合させ、他方の面に他方の電極を結合させる工程を有する燃料電池用電解質膜－

電極接合体の製造方法。

8. 第1の高分子電解質膜上に電子絶縁性の粒子を散布する工程、前記第1の高分子電解質膜の前記粒子を有する面に、第2の高分子電解質膜を結合させて複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面に一方の電極を結合させ、他方の面に他方の電極を結合させる工程を有する燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

9. 第1の高分子電解質膜上に、熱重合性または光重合性の多官能モノマーおよび高分子電解質を含む溶液を島状に塗布する工程、前記塗布した溶液へ光照射および／または加熱により、第1の高分子電解質膜上に、弾性率が高い高分子電解質の粒子を形成する工程、第1の高分子電解質膜の前記粒子を形成した側の面に、高分子電解質溶液を塗布する工程、前記塗布した高分子電解質溶液を乾燥して、前記粒子を含む第2の高分子電解質膜を有する複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面に一方の電極を結合させ、他方の面に他方の電極を結合させる工程を有する燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

FIG. 1A

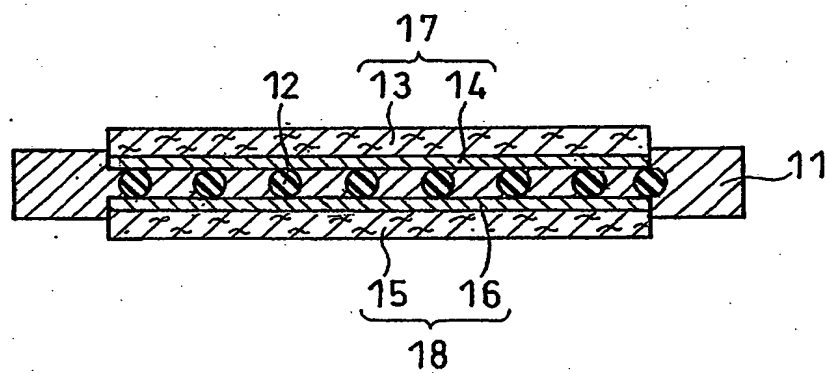


FIG. 1B

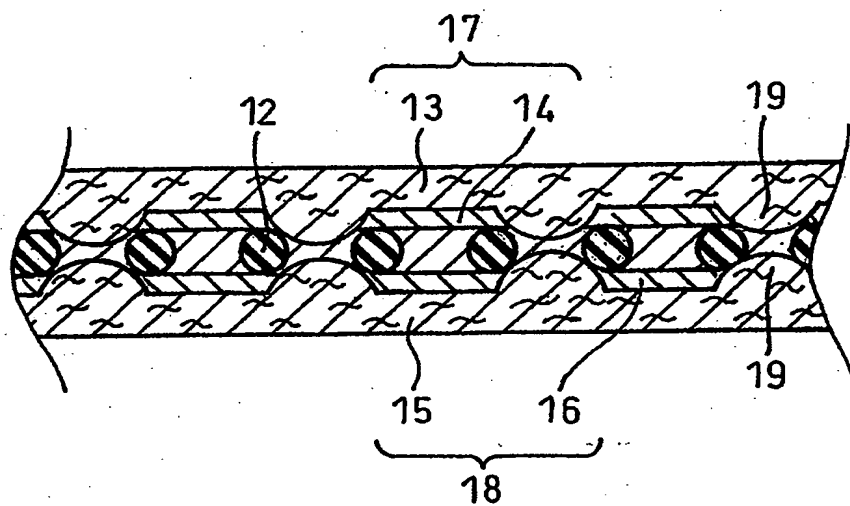


FIG. 2A

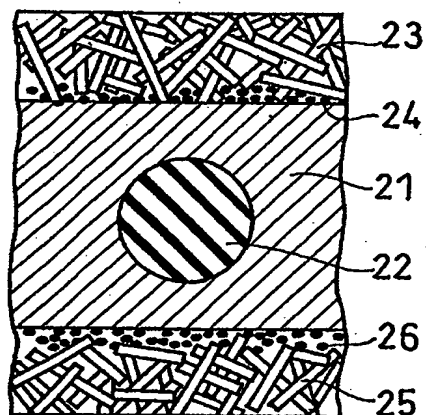


FIG. 2B

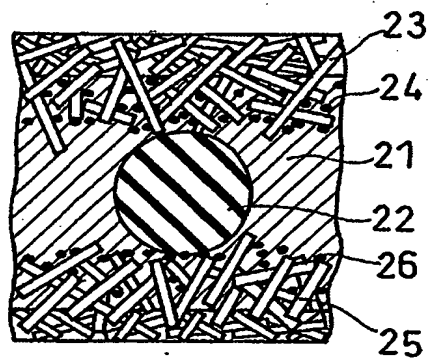


FIG. 3A

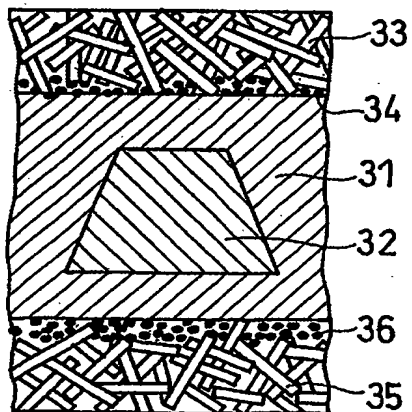


FIG. 3B

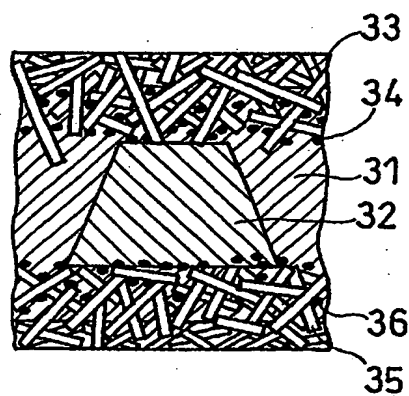


FIG. 4

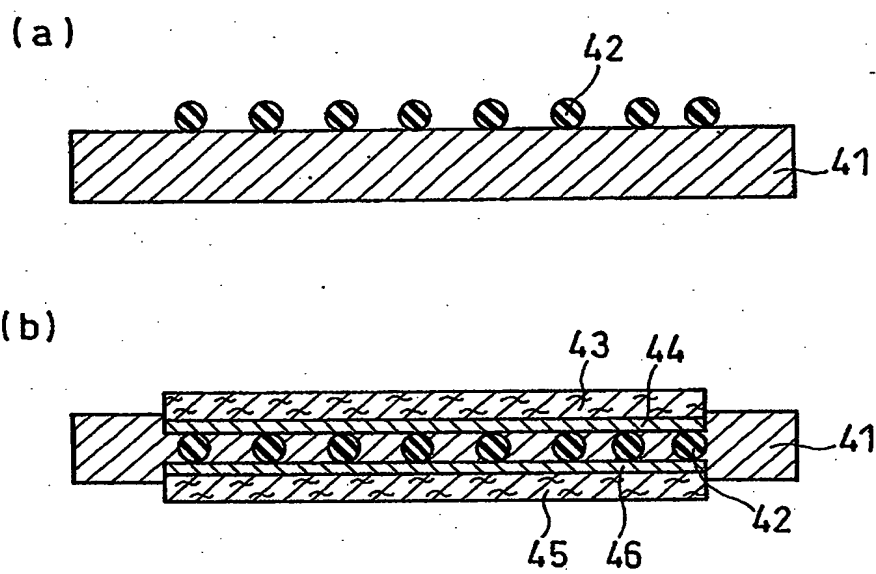


FIG. 5

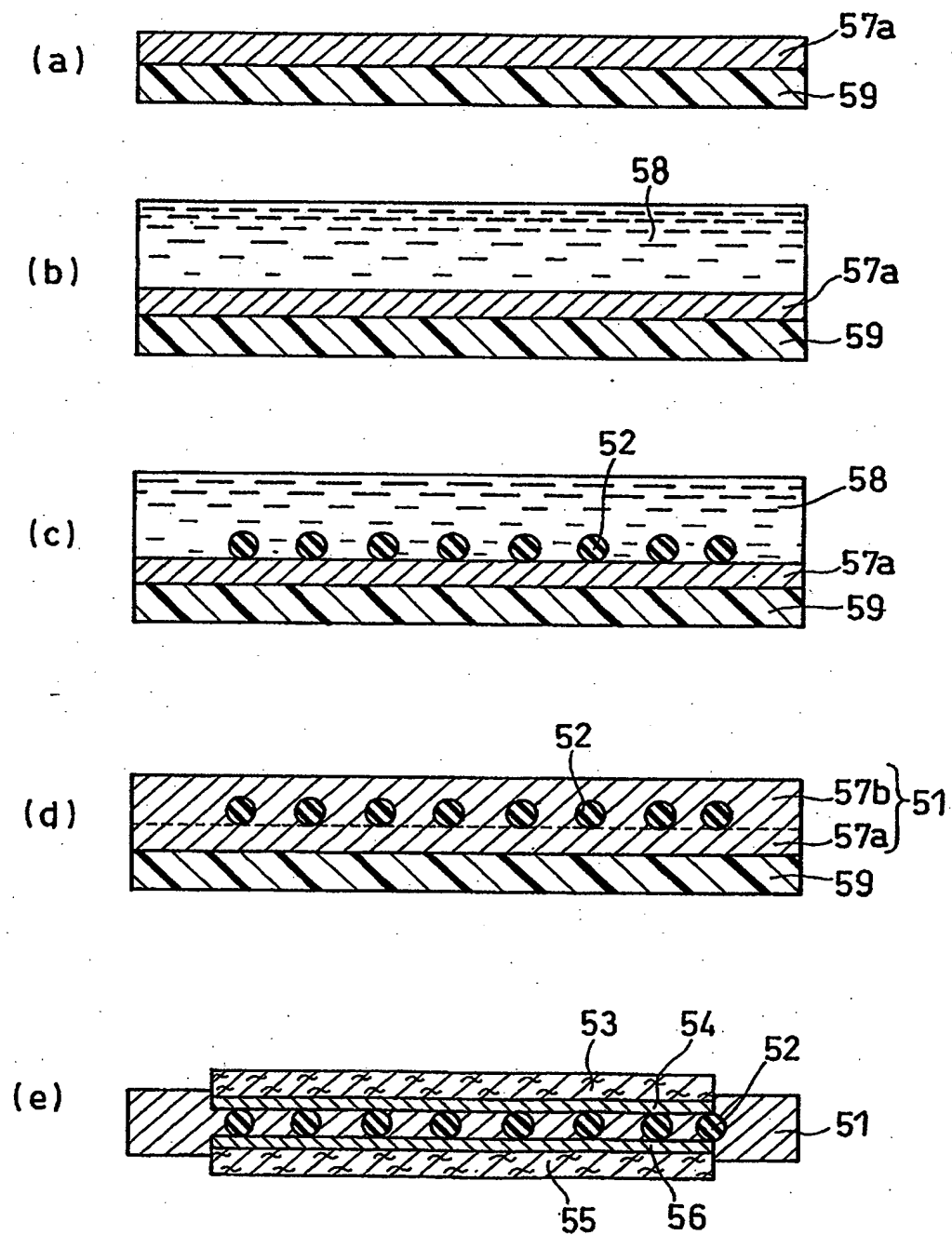


FIG. 6

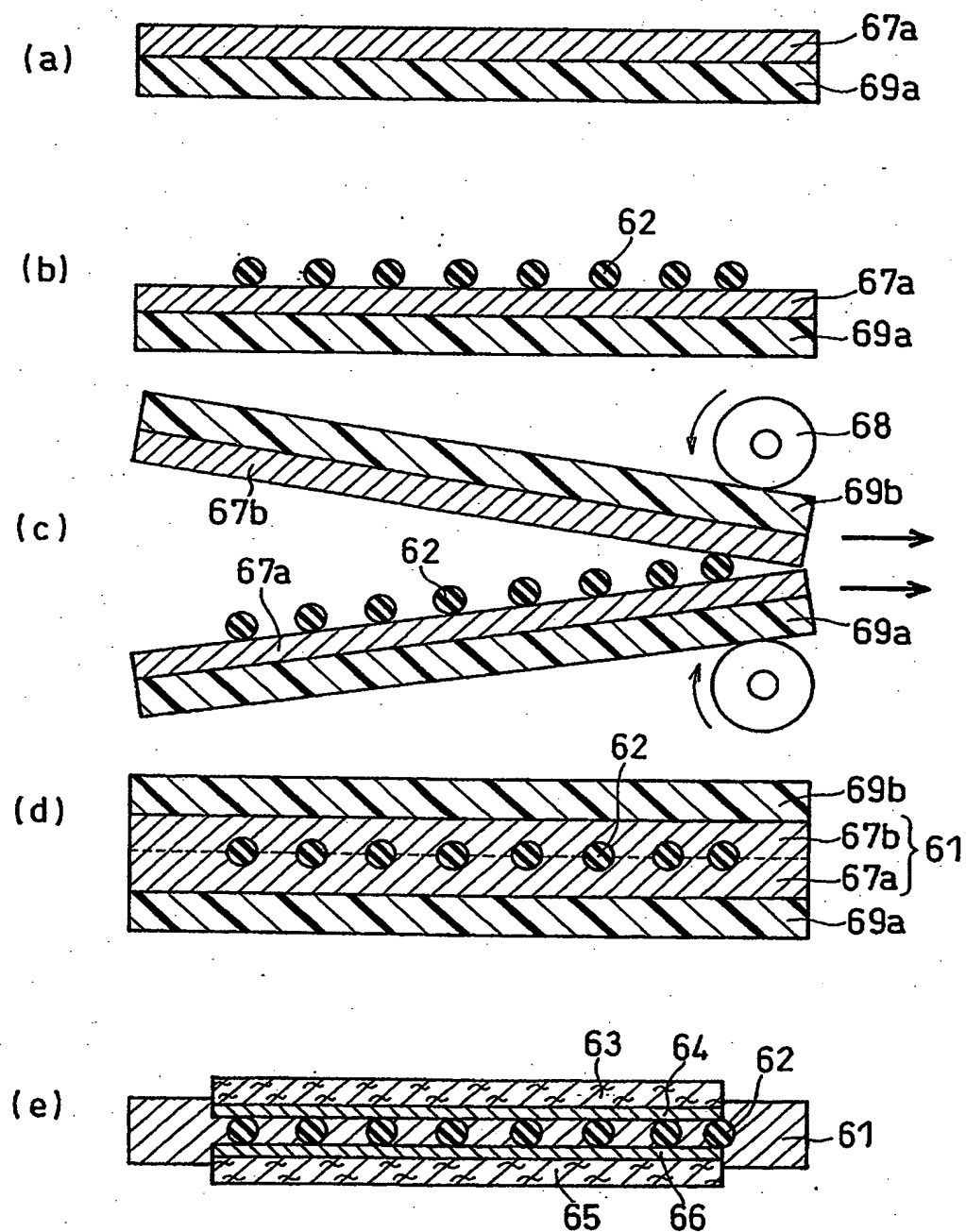


FIG. 7

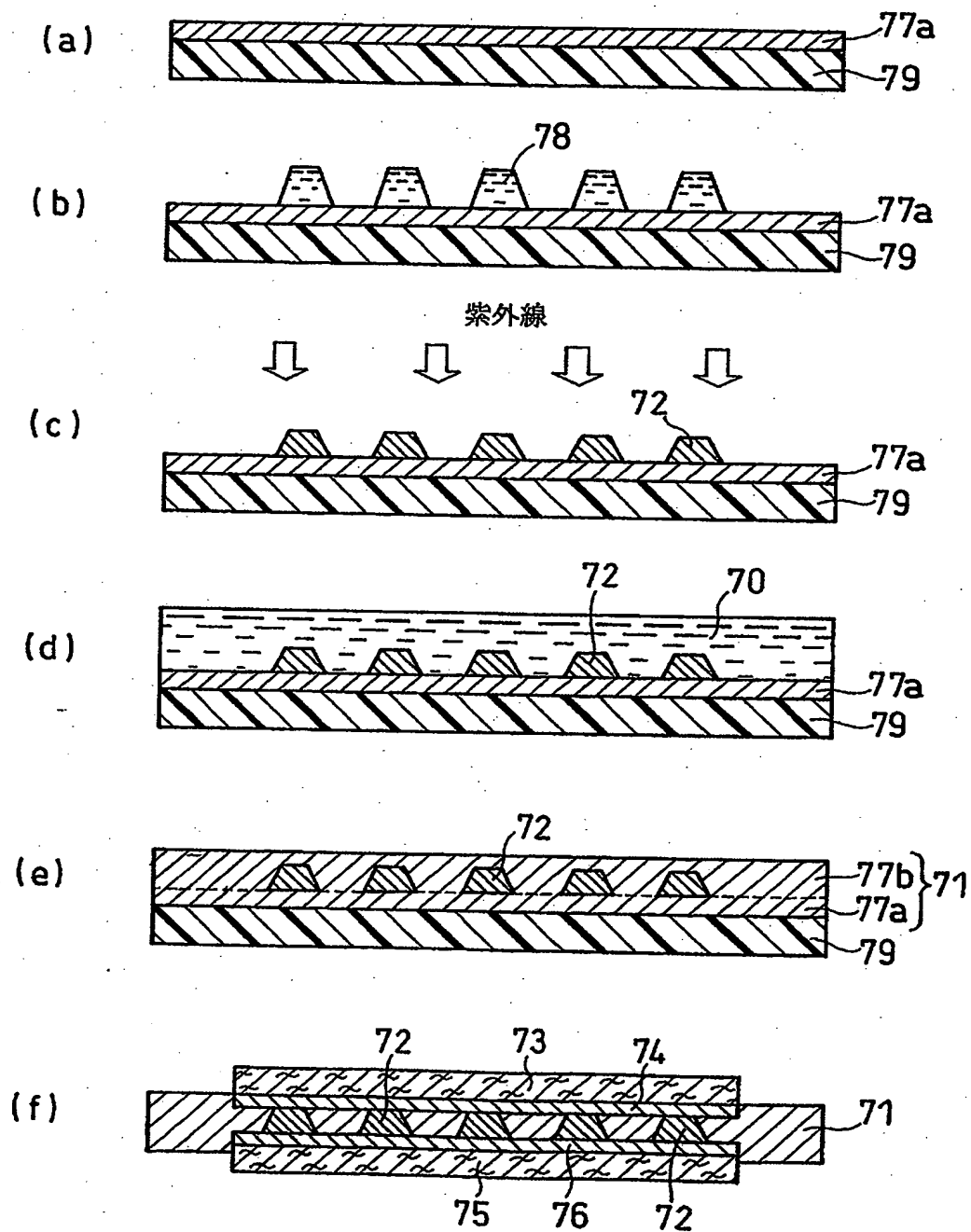
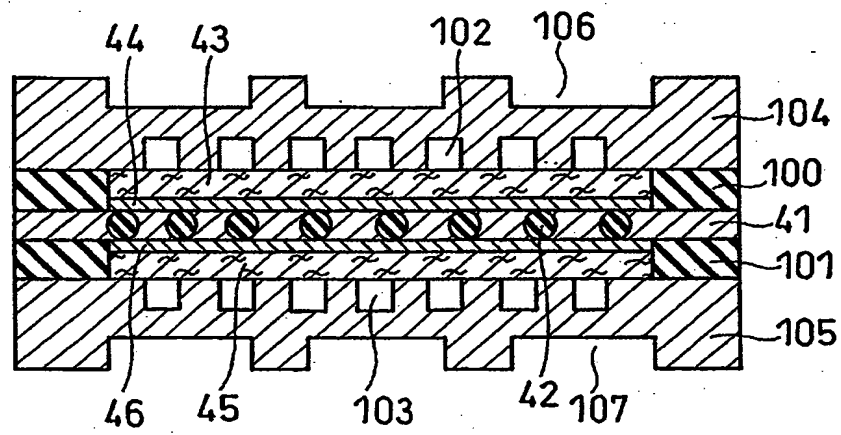


FIG. 8



8/10

FIG. 9

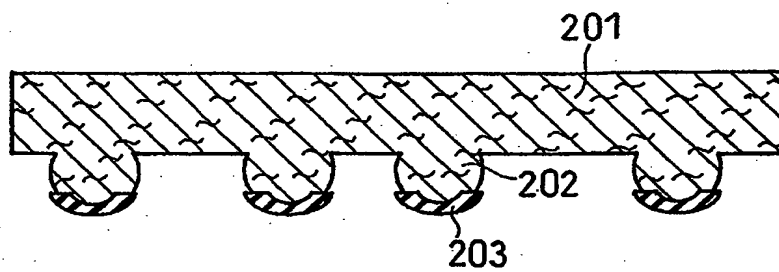


FIG. 10

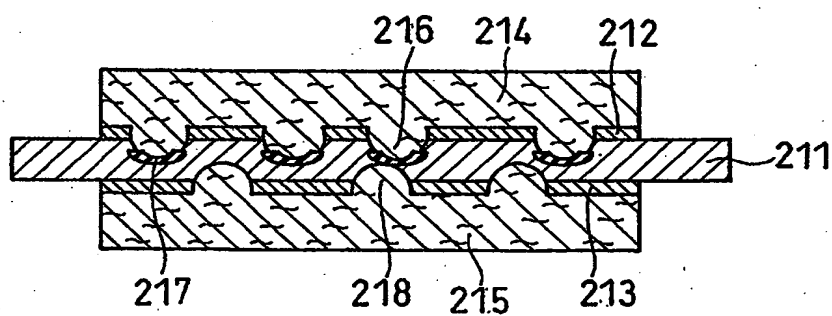


FIG. 11

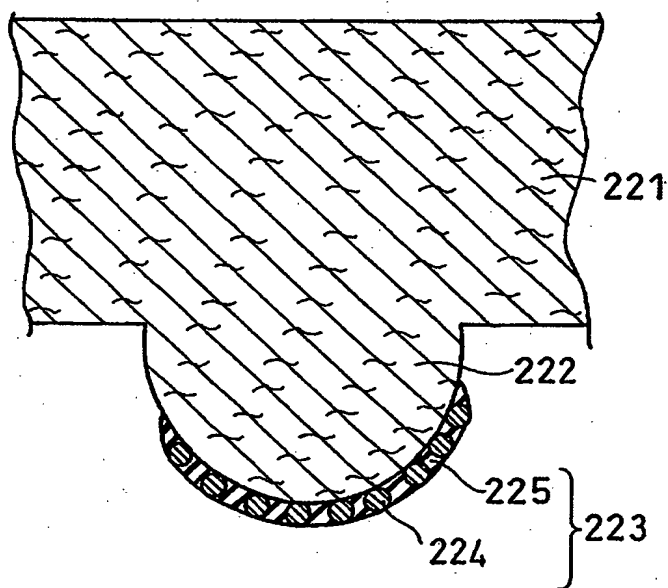


FIG. 12A

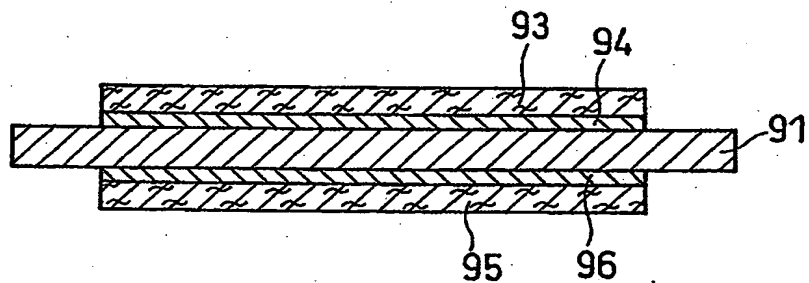


FIG. 12B

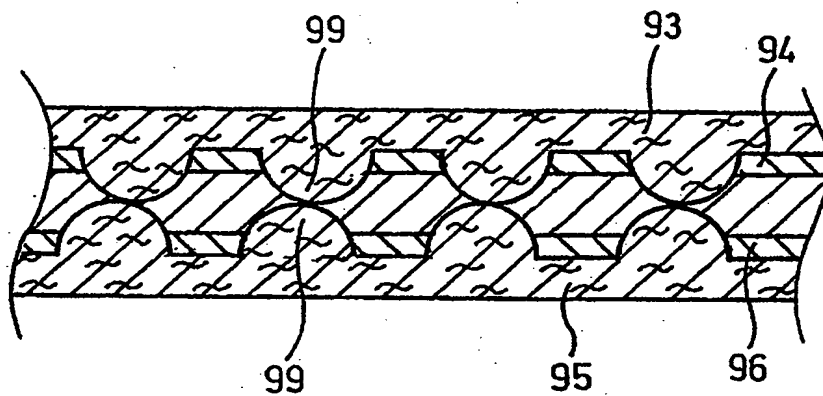
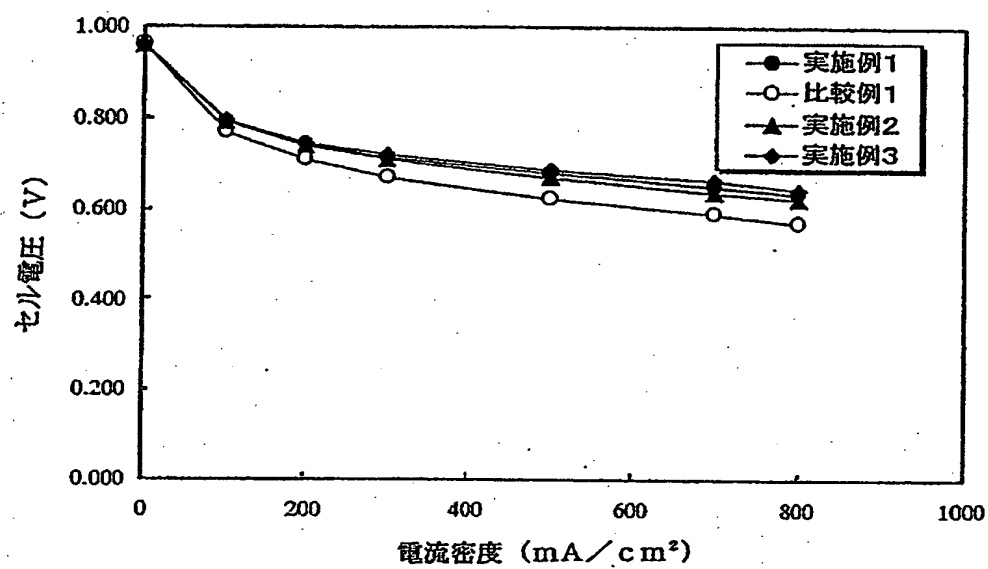


FIG. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-294260 A (Sony Corp.), 20 October, 2000 (20.10.00), (Family: none)	1-9
A	WO 95/32236 A (DAIS CORP.), 30 November, 1995 (30.11.95), & JP 10-503788 A	1-9
P, A	JP 2003-59511 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2003 (25.06.03)Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-294260 A (ソニー株式会社) 2000. 10. 20 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 95/32236 A (DAIS CORPORATION) 1995. 11. 30 & JP 10-503788 A	1-9
PA	JP 2003-59511 A (松下電器産業株式会社) 2003. 02. 28 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477